

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-33552

⑥ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)2月20日
G 03 C 7/38		7265-2H	
// C 07 D 487/04	1 3 6	8115-4C	
519/00		8214-4C	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 24 頁)

⑭ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑰ 特 願 昭58-142801

⑱ 出 願 昭58(1983)8月4日

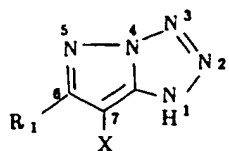
⑲ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 忠 久 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 古 舘 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社

## 明 細 書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法。



一般式(Ⅰ)

但し、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子、または置換基を表わす。また、R<sub>1</sub>またはXで2基体以上の多量体を形成してもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法

に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーであるノドーピラゾロ〔1,5-d〕-テトラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族ノドーアミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれら類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはノドーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に使われ、研究が進められていたのはノドーピラゾロン類であつた。ノドーピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にぐりの原因となつている事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英国特許1047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許3770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、 $\pi$ -ピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがって本発

- 3 -

を形成してもよい。

本発明のカラー画像形成方法において好ましいのは一般式(I)であらわされるカプラーを含むハロゲン化銀感光材料を利用する場合である。

一般式(I)において多量体とは1分子中に2つ以上の一般式(I)であらわされる基を有しているものを意味し、ビス体やポリマーカプラーもこの中に含まれる。ここでポリマーカプラーは一般式(I)であらわされる部分を有する単量体(好ましくはビニル基を有するもの、以下ビニル単量体という)のみからなるホモポリマーでもよいし、芳香族一般アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非染色性エチレン酸単量体とともにコポリマーを作つてもよい。

ポリマーカプラーの分子量は5000以上が適当であり、10000以上ならなお好ましく、45000以上であれば特に好ましい。

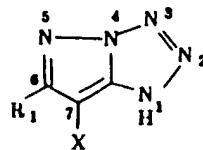
本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、染色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀1モル当り $2 \times 10^{-3}$

- 5 -

明の目的は、色再現上優れ、染色速度、最大染色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(I)であらわされるカプラーを芳香族一般アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を使用するカラー画像形成方法により達成された。



一般式(I)

但し、式中、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子または置換基を表わす。またR<sub>1</sub>またはXで2量体以上の多量体

- 4 -

モル $\sim 5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、多量体の場合には染色部分が上記の量だけ入るようにポリマーカプラーの添加量を調節すればよく、染色現像薬に添加して用いるときは浴1000cc当り、0.001 $\sim$ 0.1モル、好ましくは0.01 $\sim$ 0.05モルが適当である。

一般式(I)において好ましくは、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカ

- 6 -

ルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わす。

R<sub>1</sub>またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(Ⅰ)で表わされる部分がビニル単置体の部分であるときは、R<sub>1</sub>は単なる結合または連結を表わし、これを介して一般式(Ⅰ)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくはR<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、酸素原子、等)アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フェノキシプロピル基、2-ヘキシルスルホニルエチル基、シクロペンチル基、ベンジル基、等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチ

- 7 -

アミルフェノキシ)ブチルアミド基、γ-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、α-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ]デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-3-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-[α-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド]アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,Nのジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェ

- 9 -

ルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えば、ドデシルスルホニルオキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、α-(2,4-ジ-1-

- 8 -

ノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジ-1-ブチルフェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-1-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,

- 10 -

N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ペンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタンスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキ

- / 1 -

3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、1-ピペリジル基、5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1-ベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1, 1-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1, 2-ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、5-または6-ブロモベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1, 2, 3, 4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-1-ヒダントイニル基、1-ベンジル-5-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントイニル基、5-メチル-1-テトラゾリル基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、フェニ

- / 3 -

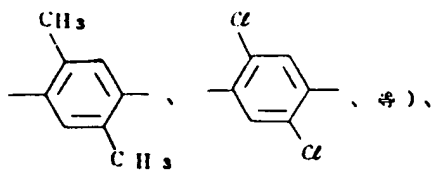
シカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を要し、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2, 4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、α-ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ペンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2,

- / 2 -

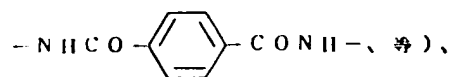
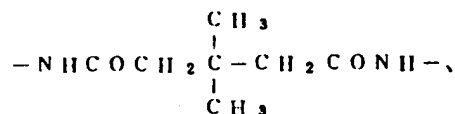
ルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ヒオキチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサスルホニルエチル)-5-tert-オクチルフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、1-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-5-チオフエニルチオ基、2-フェニル-3-ドデシル-1, 2, 4-トリアゾリル-5-チオ基等)を表す。

R<sub>1</sub>またはXが2箇の基となつてビス体を形成する場合、この2箇の基をさらに詳しく述べれば、R<sub>1</sub>は置換または無置換のアリレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1, 10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 等)、置換または無置換のフェニレン基(例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、

- / 4 -



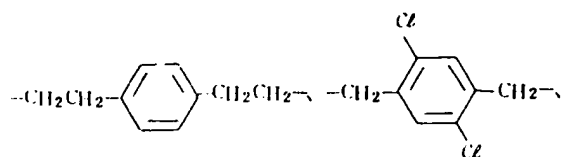
—NHCO—R<sub>2</sub>—CONH—基 (R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば—NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH—、



—S—R<sub>2</sub>—S—基 (R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、  
—S—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—S—、

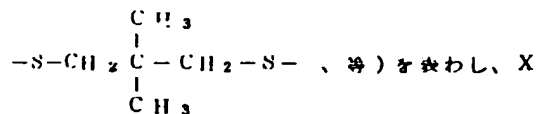
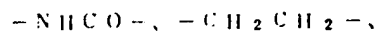


—NHCO—、—CONH—、—O—、—OCO—  
およびアラルキレン基 (例えば



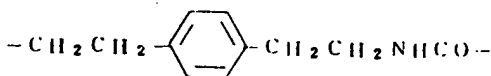
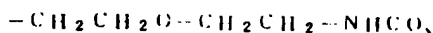
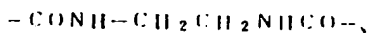
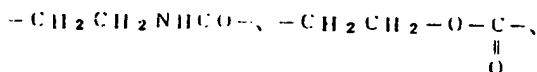
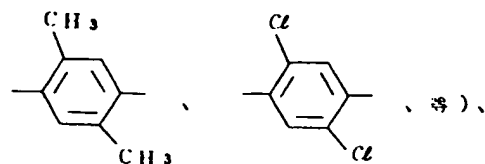
外から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。



は前記1箇の基を適當なところで2箇の基にしたものを表わす。

一般式 (I) であらわされるものがビニル単量体の中にある場合の R<sub>1</sub> であらわされる連結基は、アルキレン基 (置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、等)、フェニレン基 (置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



なおビニル単量体の中のビニル基は一般式 (I) であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1〜4個の低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基) を表わす。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アールアクリル酸 (例えばメタクリル酸など) およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド (例えばアクリルアミド、n-ブチルア



クリルアミド、 $\epsilon$ -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $\epsilon$ -ブチルアクリレート、 $i$ s $o$ -ブチルアクリレート、 $\gamma$ -エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、 $N$ -ビニル- $\gamma$ -ピロリドン、

- 19 -

$N$ -ビニルピリジン、および $\gamma$ -および $\epsilon$ -ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン不飽和単量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば $n$ -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解性、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

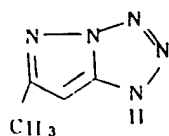
本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラッタスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるもので

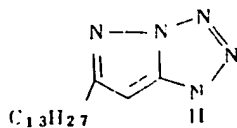
- 20 -

はない。

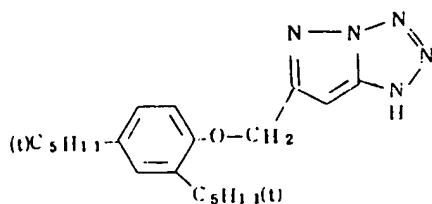
(1)



(2)

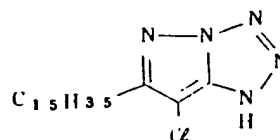


(3)

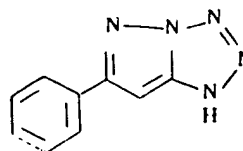


- 21 -

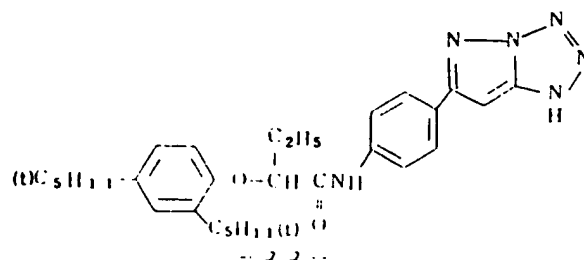
(4)



(5)

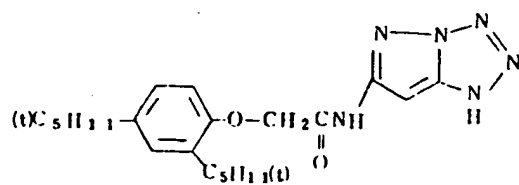


(6)

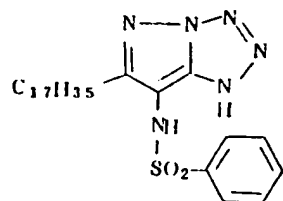


- 22 -

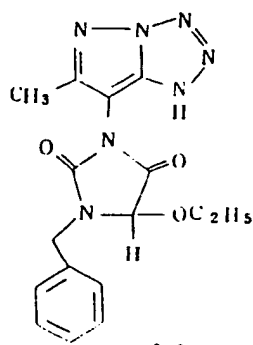
(7)



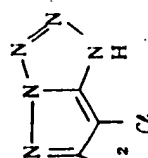
(9)



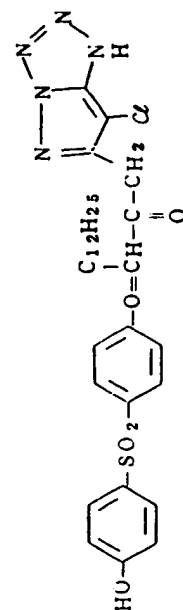
(10)



- 23 -

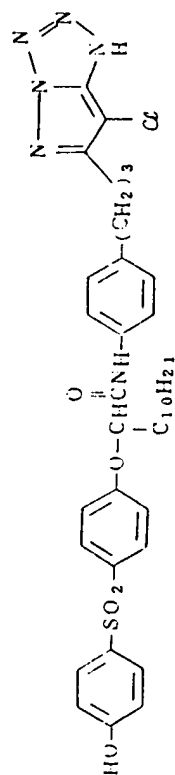


00

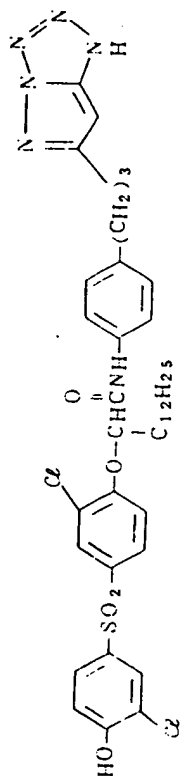


00

- 24 -

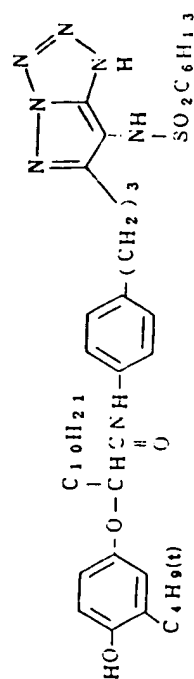


00

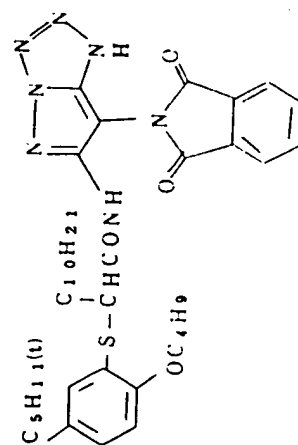


00

- 25 -



00

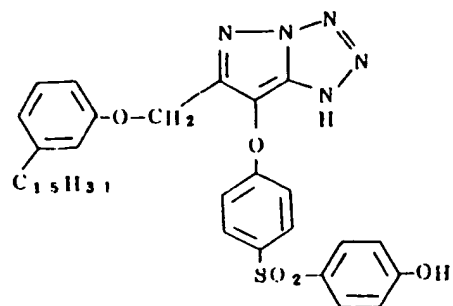


00

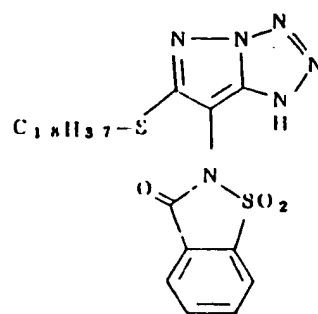
- 26 -



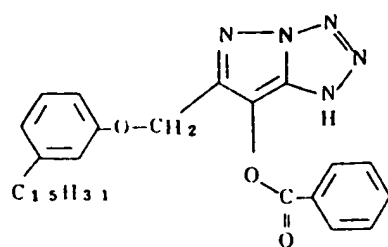
06



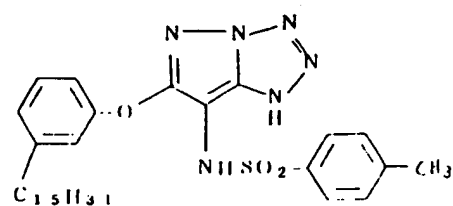
08



07



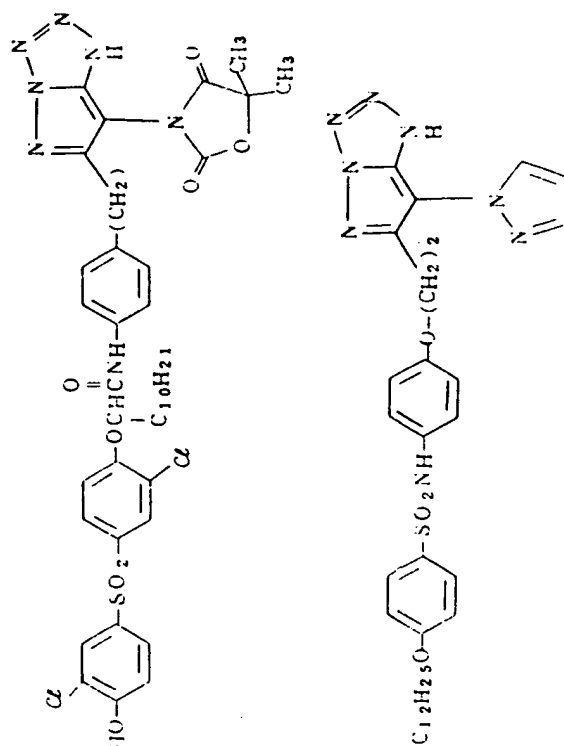
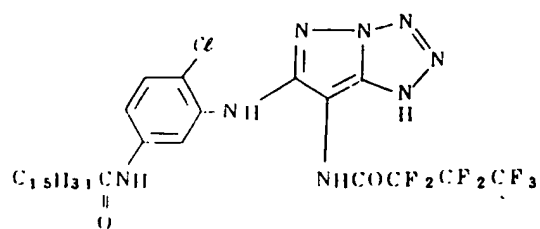
09



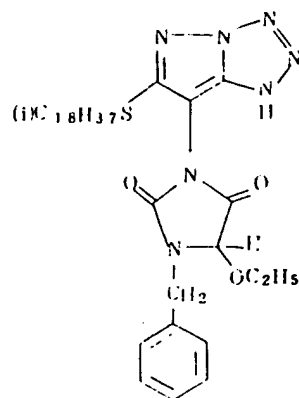
- 27 -

- 28 -

20



22

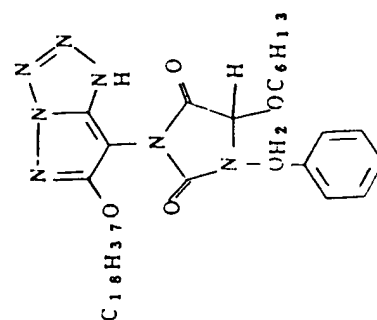
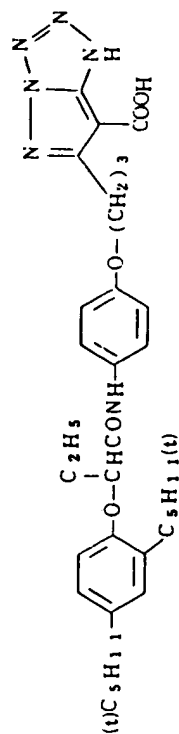
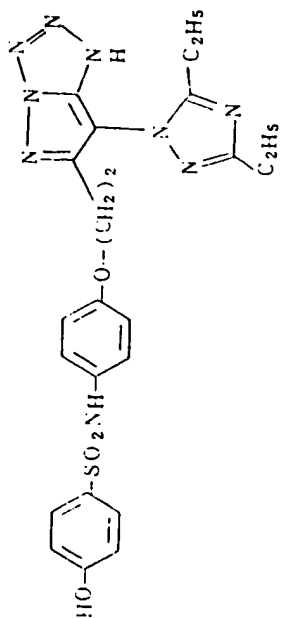
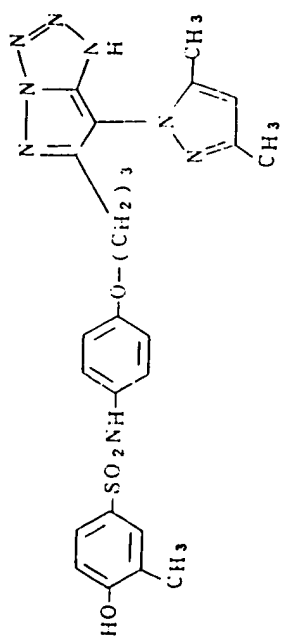
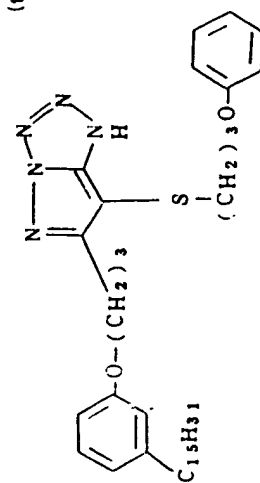
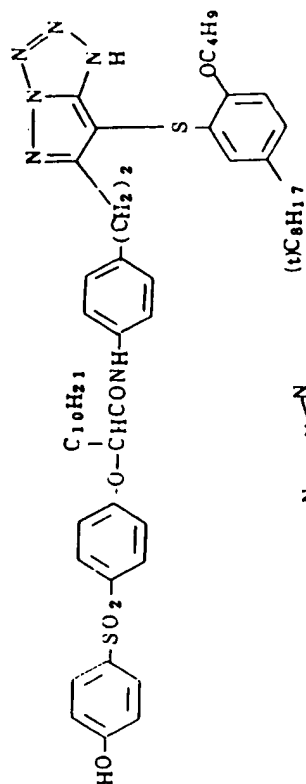
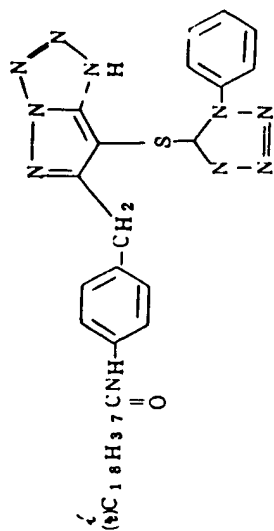
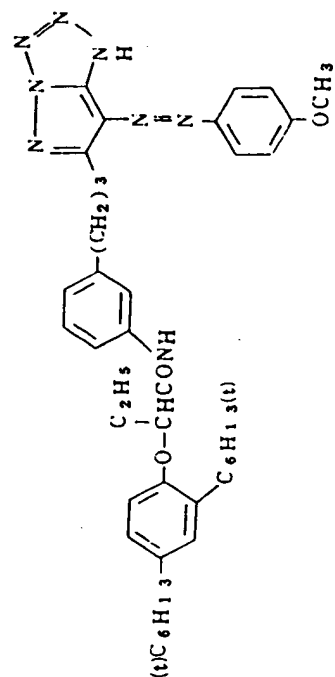


23

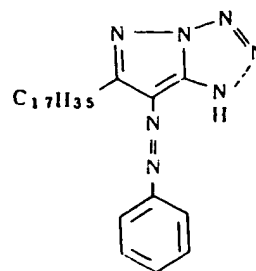
24

- 29 -

- 30 -

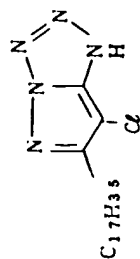
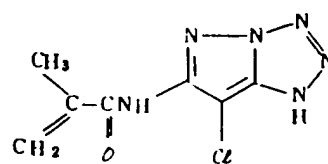


30

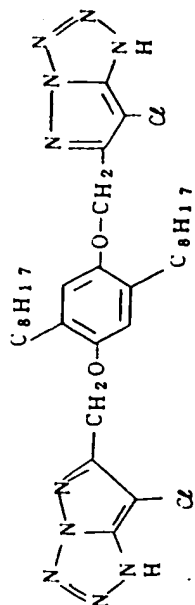


以下はポリマーカプラー用単量体として好ましい例である。

35



32

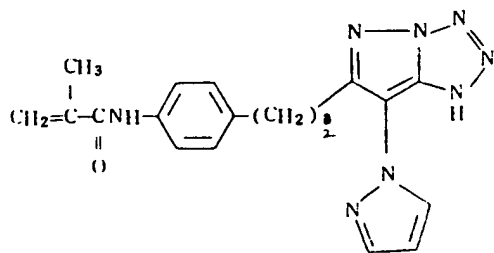


33

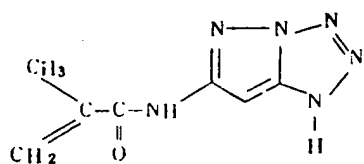
- 35 -

- 36 -

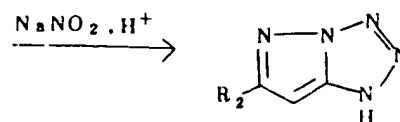
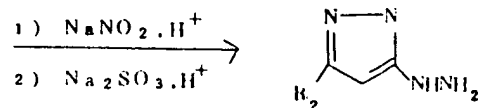
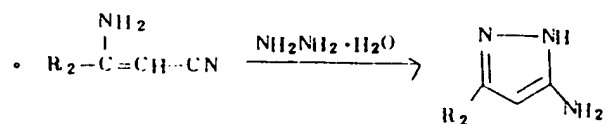
36



37



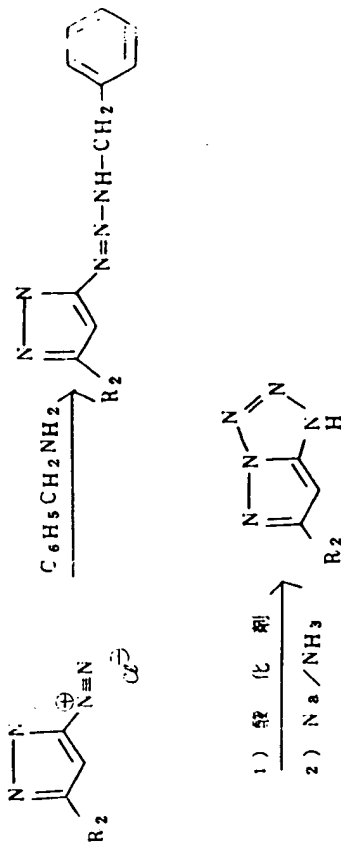
(1) 骨格の合成



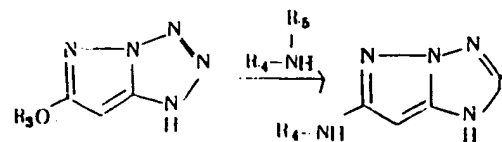
本発明のカプラーは一般的に下記の方法で合成することができる。

- 37 -

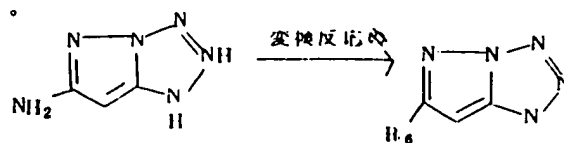
- 38 -



( $R_2$  はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。)



( $R_3$  はアルキル基、アリール基を表わし、  
 $R_4$ 、 $R_5$  は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。)



( $R_6$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、イミド基、スルファモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモ

- 39 -

イルアミノ基、を表わす。)

上記反応のうち基本骨格の合成については、  
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 21 698  
(1982年)、Chem. Ber., 89 255  
0(1956年)を参考にして合成する事ができる。  
置換基の合成については、公知の方法で合成  
することができる。

(2) ポリマーカプラーの一般的合成法

ポリマーカプラーの合成法については溶液重合および乳化重合があるが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式Iであらわされる部分を含む単体カプラーと非電色性エチレン様単体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100℃位)で重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等による化学的作用としてパーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機溶媒への

- 40 -

押出、濃縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

### (3) カップリング触媒基の一般的な導入法

#### (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カブラー、ノビラゾロ(1,5-d)-テトラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシノビラゾロ(1,5-d)-テトラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

#### (2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

- 43 -

7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50°~150°Cで無触媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°~150°で加熱することによつて7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

#### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に解

- 43 -

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノノビラゾロ(1,5-d)テトラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフルル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ(2,2,2)オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、

- 44 -

解し、塩素または塩化スルフルルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量ノビラゾロ(1,5-d)-テトラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素塩酸塩(または臭素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

#### 合成例1

ノビラゾロ(1,5-d)メチルピラゾロ(1,5-d)テトラゾール(例示カブラー(II))の合成

a) 中間体1 3-アミノ-5-メチルピラゾールの合成

3-アミノクロトニトリル(市販品、Aldrichカタログ)18.6gと80%含水ヒドラジノ21.6gを300mlのエタノール中で12時間加熱還流した。室温に戻した後減圧蒸餾し、純い

46 -

て減圧蒸留(1/70(1/0.4mmHg))して3-アミノ-5-メチルピラゾール17.7gを淡黄色の液体として得た。

b) カプラー(II)の合成 6-メチルピラゾロ(1,5-d)テトラゾールの合成

3-アミノ-5-メチルピラゾール0.975(10mmol)を水10mlと濃塩酸5mlの濃縮液に溶解した。これに亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下し、さらに30分間そのままの温度でかくはんした。この溶液を、亜硝酸ナトリウム10gと水酸化ナトリウム0.4gを冷水40mlに懸濁させた中に加え、室温にもどるまでかくはんした。これに濃塩酸10mlを加えて、蒸気浴上で30分間加熱した(~80°C)。減圧濃縮し、残液をエタノールで抽出したのち減圧濃縮した。残液を6N塩酸4mlに溶解し、亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下した。そのままの温度で1時間かくはんした。

-47-

を2.4g得た。

以下の骨格合成は、合成例1と同様に行なえ、11-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾールを得ることが出来た。

11-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾール1.75gを50mlの塩化メチレン-テトラヒドロフラン(1:1、容積)に溶解して、700mgのN-クロスクシンイミドを添加した。室温で2時間攪拌した後、さらに50mlの塩化メチレンを添加し、飽和重碳酸水、水で洗浄し、塩化メチレン層を濃縮し、無色の粉末を1.83g得た。

元素分析

理論値 H(4.50%), C(62.88%), N(18.54%)

実験値 H(4.56%), C(62.86%), N(18.33%)

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色素は下記一般式で表わされる色素安定化剤と併用することによって耐光減率が向上する。

-49-

ふしたのち、中相した。この水溶液に20mlの酢酸エチルを加え、よく抽出し、酢酸エチル層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を減圧除去し、残留物をシリカゲルカラムクロマト(溶媒液; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:メタノール=10:1)で精製し、無色粉末状のカプラー(II)を0.53g得た。

元素分析

理論値 H(4.07%), C(39.02%), N(56.89%)

実験値 H(4.11%), C(39.01%), N(56.83%)

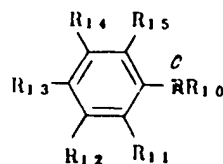
合成例2

11-7-クロロ-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾール(例示カプラー(II))の合成

3-オキソエイコサニトリル3.1g(ステアロイルクロリドとナトリウムシアノメチリドより合成; J. Org. Chem. 25 736(1960年)参照)と80%の水とドラジン1.2gを15mlのエタノール中で合成例1と同様に加熱濃縮し、3-アミノ-5-ヘプタデシルピラゾール

-48-

一般式(II)



同し、R<sub>10</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R<sub>13</sub>はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は互いに隣接し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR<sub>12</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が隣接し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまたR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>が隣接し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR<sub>10</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

-50-

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭53-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には本願カプラーの他に通常の色形成カプラー、すなわち発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリ

— 51 —

反応の生成物が無色であつて現像抑制剤を放出する無呈色D1Rカップリング化合物を含んでもよい。

これらのカプラーの他にカップリング反応の生成物が無色であるような無呈色カプラー、カップリング反応により赤外吸収を有する色素を生成する赤外カプラー、カップリング反応により黒色色像を与える黒呈色カプラー等を含んでもよい。

またこれらの他、粒状性、色再現性等の写真性能の改良を目的に特開昭57-111536号、同57-111537号に示されるようなカップリング成分を断脱するカプラーや特開昭57-138636号に示されるような発色現像主薬酸化体と酸化還元反応し得る基を断脱するカプラー等を使用することができる。

本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフォスフェート、トリフェニル

53

シグによつて発色しうる化合物を含んでもよい。

例えば、マゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクロムカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、およびフェノールカプラー、等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有するか、ポリマー状で非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また英国特許2,083,640Aに示されるような現像により適度な拡散性を有する色素を生成するカプラーであつてもよい。また色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるD1Rカプラー）であつてもよい。

またD1Rカプラー以外にも、カップリング反

— 52 —

フォスフェート、トリクレジルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート）、クエン酸エステル（たとえばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（たとえば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（たとえばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（たとえばジブトキシエナルサクシネート、ジオクチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（たとえばトリメシン酸トリブチル）など、または沸点約300°C乃至1500°Cの有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのどとき低級アルキルアセテート、フロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、メーエトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

また特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている混合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸のどとき

54

増感を有する場合に、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

本発明の感光材料を製造するために用いられるハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃臭化銀、沃臭化銀、沃臭化銀および塩化銀のいずれでもよい。好ましいハロゲン化銀は沃臭化銀である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その曲によつて分光増感されてよい。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を反射的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) / 762 / 7643 (1978年12月発行) 第23頁IVのJ項に記載されている。

本発明の感光材料には親水性コロイド中にフイ

- 55 -

トロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類 (特にニトロまたはハロゲン置換体)；ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類 (特にノーフエニル、 $\gamma$ -メルカプトテトラゾール)、メルカプトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類 (特に $\gamma$ -ヒドロキシ置換 (1, 3, 5, 7) テトラアザインデン類)；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明の感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを

- 56 -

ルター染料として、あるいはイラジエーション防止剤の他種々の目的で、水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、 $\gamma$ -ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニ

- 56 -

有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド中に紫外線吸収剤を含んでもよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、 $\gamma$ -チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、さらに紫外線吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてもよい。

本発明に用いられるカラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類 (例えば $\gamma$ -アミノ-N, N-ジエチルアニリン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -アミノ-N, N-ジエチルアニリン、 $\gamma$ -アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホア

- 58 -



ミドエチルアニリン、 $\alpha$ -アミノ- $\gamma$ -メチル-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンカド)を用いることができる。

この他、F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年)のP 226~229、米国特許 2,193,015号、同 2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラ・現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル- $\gamma$ -ピラゾリド

- 59 -

ンの如き補助現像薬、活性付与剤、米国特許 4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(O.L.S.) 2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

彩色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に進行されてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(V)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、 $N$ , $\gamma$ -ジアミノ- $\gamma$ -プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用であ

- 60 -

る。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の溶液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、辺長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、 $\mu$ m以下が好ましいが、特に好ましいのは、 $\mu$ m以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいすれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その他の混合晶形等どれでもよい。

また平板状、特に直径/厚みが5以上、特に8以上の粒子が粒子の全投影面積の50%以上を占

めている乳剤と併用することもできる。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許 635,841号、米国特許 3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊；P. Graffkides(ピー・グラフキデ)著、"Chimie Photographique" (シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel 社刊(1957年)等の図書にも記載され、一般に認められている。P. Graffkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、

- 62 -

(1967年)、G. F. Duffin 著  
Photographic Emulsion Chemistry  
(The Focal Press 刊、1966年)、V.  
L. Zelikman et al 著 Making and  
Coating Photographic Emulsion  
(The Focal Press 刊、1964年)など  
に記載された方法を用いて調整することができる。  
即ち、酸性法、中性法、アンモニウム法等のい  
ずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を  
反応させる形式としては、片側混合法、同時混合  
法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方  
法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。  
同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生  
成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、  
いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用  
いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイ  
ズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を

- 63 -

ためには、前記Glaflides または Zelikman  
らの著書あるいはH. Friessner編 "Die  
Grundlagen der Photographischen  
Prozesse mit Silberhalogeniden"  
(Akademische Verlagsgesellschaft,  
1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層  
または他の親水性コロイド層には増粘剤、帯電  
防止、スベリ性改良、乳化分散、接層防止及び写  
真特性改良(例えば、現像促進、硬化化、増感)  
等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよ  
い。

#### 実施例1

本発明のカプラー(II)、および下記化学構造式A  
で表わされる比較カプラー、それぞれ1.1ミリ  
モルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカ  
ラ・現像主薬である 4-N-エチル-N-(2-  
メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メ  
チルアニリン / 硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、  
次に無水硫酸ナトリウム12.9mmolを5mlの

混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熱成の過程にお  
いて、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、  
イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその  
錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈降形成後あるいは物理熱成後、通常  
可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし  
ては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行  
うヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニ  
オンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、  
アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例  
えばポリスチレンスルホン<sup>®</sup>)、あるいはゼラチ  
ン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香  
族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラ  
チンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)  
を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省  
略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、い  
わゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いること  
もできるが、通常は化学増感される。化学増感の

- 64 -

水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。  
この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mmol  
を含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

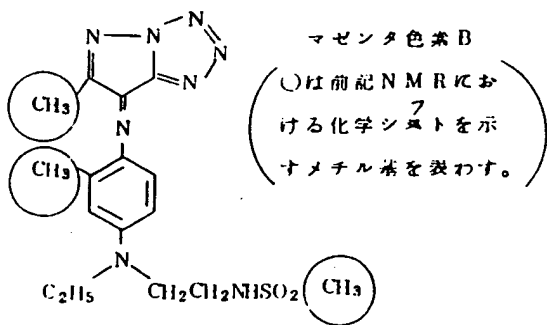
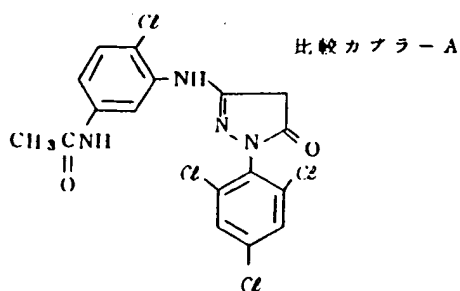
2時間で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチ  
ルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸  
エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、酢酸を  
除去し、残液をシリカゲルカラムクロマトで分離  
した。溶離液はエチルエーテルで行なった。本発  
明カプラー(II)から得られたマゼンタ色素のNMR  
スペクトルは、重クロロホルム( $\text{CCl}_3$ )中、  
以下の通りである。

$\delta(\text{ppm})$  8.73 (d, 1H,  $J=10\text{Hz}$ )、  
6.50-6.80 (m, 2H)、  
4.15 (br, 1H)、3.24-  
3.75 (m, 6H)、2.95 (s,  
3H)、2.48 (s, 3H)、2.1  
4.1 (s, 3H)、0.81 (br,  
3H)

アンダーラインで示される3つのメチル基の吸  
収は下記構造式Bを満足する。この色素はoil状

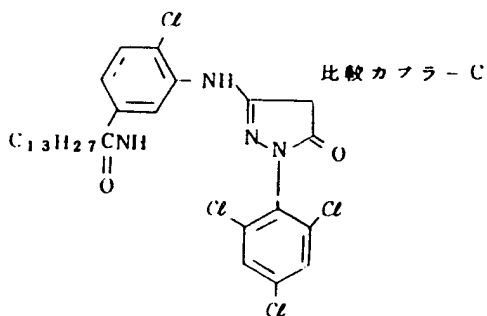
- 66 -

で結晶しなかつた。



- 67 -

溶布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤：2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-5-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に溶布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン溶布液を溶布し（ゼラチン1g/m<sup>2</sup>）乾燥し、フィルム A とした。



一方、本発明のカプラー(3)を7.1g、使用し、上記フィルム A と同じようにしてそれぞれフィルム B を作成した。

同様にして本発明のカプラー(3)を8.1g使用し、緑感性塩化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルム A と同じようにしてフィルム C を作

- 69 -

マゼンタ色素 B と比較カプラー A から形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを第1図に示す。両者の吸収スペクトルの最高強度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラー A から形成される色素に比較し、λ<sub>max</sub>の位置は長波長側にシフトしているが、400~430nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利であることがわかる。

#### 実施例 2

下記に示す比較カプラー C、13g にトリオクチルホスフェート15ml、酢酸エチル15mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー-乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩化銀乳剤（Br 4.5モル%、Cl 5.5モル%）300g（銀13.5g含有）と混合し、

- 68 -

成した。

上記フィルム A ~ C を感光計で1000ルックス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

#### 処理液

ベンジルアルコール	15ml
ジエチレントリアミン5酢酸	5g
KBr	0.4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30g
ヒドロキシアミン硫酸塩	2g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メチル-2-ホルムアミド)エチルアニリン	4.5g
3/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O	4.5g
水で 1000mlにする	pH 10.1

#### 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70wt%)	150ml
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na(Fe(EDTA))	40g

- 70 -

EDTA

4.9

水で 1000mlにする pH 6.1

処理工程 温度 時間

現像液 33° 3分30秒

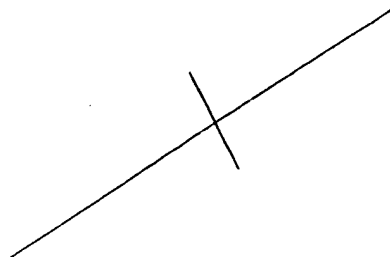
漂白定着液 33° 1分30秒

水洗 28~35° 3分

処理した後の色素濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。

フィルム	カ プ ラ ー	モ ル 比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420nm における吸収強度)
A	比較カプラー(C)	6	2.64	536nm	0.137
B	本発明のカプラー(3)	-	2.93	536nm	0.051
C	、 (2)	4	3.36	534nm	0.050

\*最大吸収強度を1としたとき



- 71 -

本発明のカプラーは、従来のジーピラゾロン型カプラーに比べてより高い発色濃度を与え、化合物(2)で代表される二当量カプラーは少ない濃布銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は色素の吸収スペクトルである。

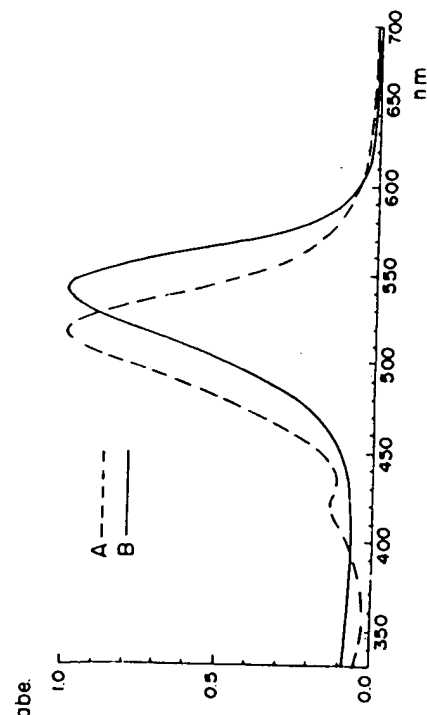
A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである(比較例)

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。(本発明)

縦軸は吸収強度(1に規格化してある)をあらわし、横軸は波長(nm)をあらわしている。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

第1図



- 73 -

## 手続補正書

昭和59年11月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第142801号
2. 発明の名称 カラー画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本部  
電話 (406) 2537

と補正する。

5. 第9頁/行目の

「ブチル」を

「ブタン」

と補正する。

6. 第9頁2行目の

「フエノキシ」ブチル」を

「フエノキシ」ブタン」

と補正する。

7. 第9頁/2行目の

「N, Nのジブチ」を

「N, N-ジブチ」

と補正する。

8. 第11頁/6行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

と補正する。

9. 第11頁/7行目の

「フエニル」を

「ベンゼン」

- 2 -

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のように補正する。

1. 第3頁/9行目の

「堅牢性の高く」を

「堅牢性が高く」

と補正する。

2. 第7頁2行目の

「カルボキシ基」を

「カルボキシル基」

と補正する。

3. 第7頁/8行目の

「ヘキシル」を

「ヘキサシ」

と補正する。

4. 第8頁/8行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

- / -

と補正する。

10. 第11頁/9行目の

「ドデシル」を

「ドデシルオキシ」

と補正する。

11. 第11頁20行目の

「オクタデシル」を

「オクタデシルオキシ」

と補正する。

12. 第12頁2行目の

「オキシー」を

「フエノキシ」

と補正する。

13. 第12頁/0行目の

「フエノキシル基」を

「フエノキシ基」

と補正する。

14. 第13頁3行目の

「スルファモノイル」を

「スルファモイル」

- 3 -

と補正する。

15 第 / 3 頁 6 行目の

「ノベンジルーエストキシ」を

「ノベンジルーエーエストキシ」

と補正する。

16 第 / 3 頁 / 3 行目の

「トリアゾール」を

「テトラゾール」

と補正する。

17 第 / 4 頁 3 行目の

「ヘキサスルホニル」を

「ヘキサンスホニル」

と補正する。

18 第 / 4 頁 / / 行目の

「チオフエニル」を

「チエニル」

と補正する。

19 第 / 8 頁 / 2 ~ / 3 行目の

「 $\alpha$ -アルアクリル酸」を「 $\alpha$ -アルキルアクリル酸」

- 4 -

と補正する。

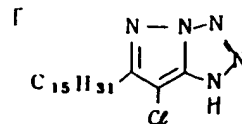
20 第 / 9 頁 / 0 行目の

「メチレンジヒス」を

「メチレンビス」

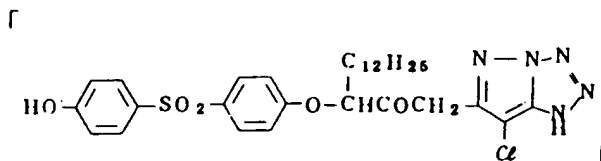
と補正する。

21 第 22 頁化合物(4)の構造式を



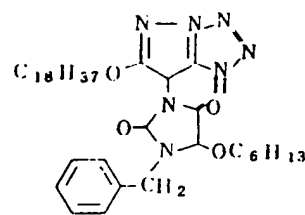
と補正する。

22 第 24 頁化合物(10)の構造式を



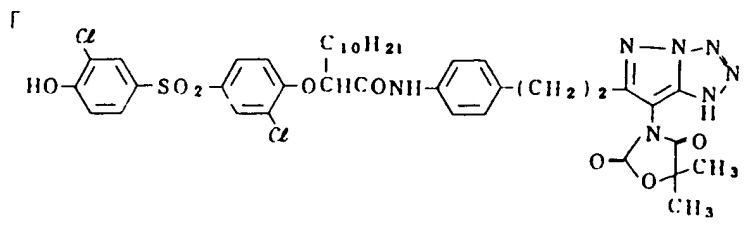
と補正する。

23 第 32 頁化合物(11)の構造式を



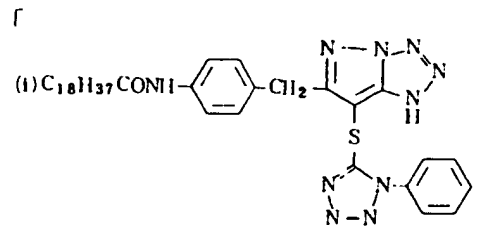
と補正する。

24 第 30 頁化合物(12)の構造式を



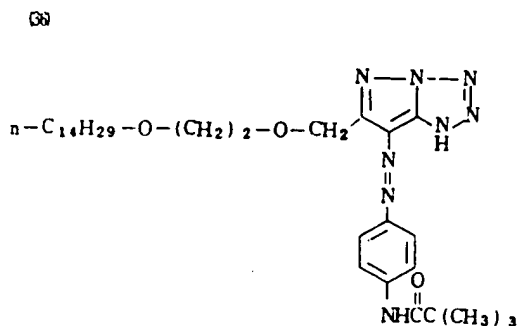
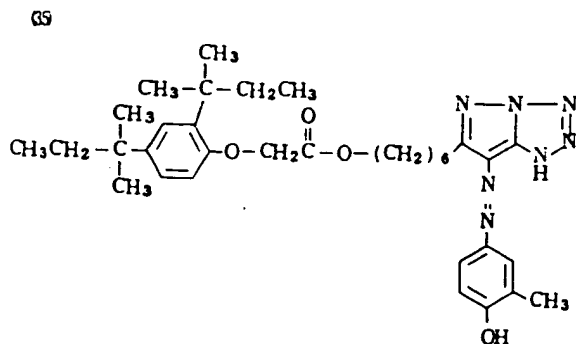
と補正する。

25 第 33 頁化合物(13)の構造式を



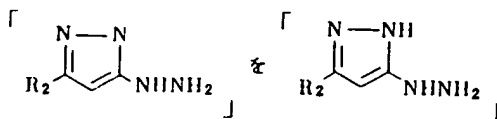
と補正する。

26 第36頁化合物36の構造式の後に、以下を挿入する。



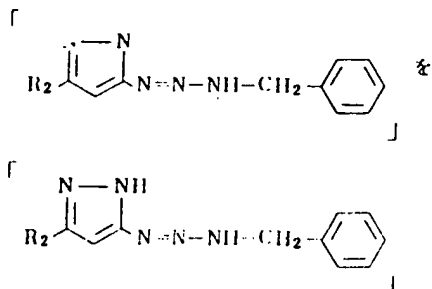
- 7 -

29 第38頁中段の化合物の構造式



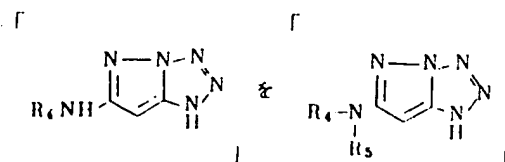
と補正する。

30 第39頁上段の化合物の構造式



と補正する。

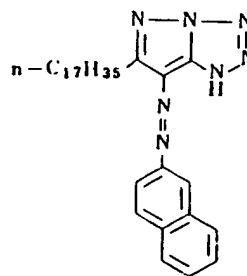
31 第40頁上段右の化合物の構造式



と補正する。

- 9 -

(37)



27 第36頁の化合物39の番号を

「39」

と補正する。

28 第37頁の化合物39および37の番号をそれ

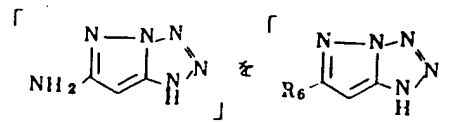
それ

「39」および「40」

と補正する。

- 8 -

32 第40頁下段左の化合物の構造式



と補正する。

33 第41頁3行目の

「2 / 698」を

「2 / 698」

と補正する。

34 第41頁4行目の

「89 233」を

「89, 233」

と補正する。

35 第42頁4行目の

「一般式 I」を

「一般式 (I)」

と補正す。

36 第42頁7～8行目の

「アクリル酸」を

「α-アキルアクリル酸」

- 10 -

と補正する。

37. 第42頁/4～/5行目の

「100°位」を

「100°C位」

と補正する。

38. 第43頁/1行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

39. 第44頁/4行目の

「pd」

「Pd」

と補正する。

40. 第44頁/5行目の

「留炭ヘテロ」を

「含留炭ヘテロ」

と補正する。

41. 第44頁/7行目の

「ザアザ」

「ジアザ」

- / 1 -

と補正する。

47. 第46頁/7行目の

「クロトノニトリル」を

「クロトノニトリル」

と補正する。

48. 第46頁/8行目の

「ヒドラジーン」を

「ヒドラジン」

と補正する。

49. 第48頁/7行目の

「J. Org. Chem. 25, 736」を

「J. Org. Chem., 25, 736」

と補正する。

50. 第50頁/4行目の

「R<sub>13</sub>」を

削除する。

51. 第52頁/3行目の

「ベンツイミダゾール」を

「ベンズイミダゾール」

と補正する。

- / 3 -

と補正する。

42. 第43頁/3～4行目の

「芳香族留炭」を

「芳香族含留炭」

と補正する。

43. 第43頁/8行目の

「芳香族留炭」を

「芳香族含留炭」

と補正する。

44. 第43頁/9～/10行目の

「アルデヒド」を

「アミド」

と補正する。

45. 第43頁/11～/12行目の

「150°で」を

「150°Cで」

と補正する。

46. 第46頁/10行目の

「臭素塩酸」を

「臭素酸塩」

- / 2 -

52. 第58頁/20行目の

「メタンスルホ」を

「メタンスルホン」

と補正する。

53. 第61頁/9行目の

「直径/厚みが」を

「直径/厚みの比が」

と補正する。

54. 第63頁/7行目の

「調整」を

「調製」

と補正する。

55. 第66頁/10行目の

「COCl<sub>3</sub>」を

「CDCl<sub>3</sub>」

と補正する。

56. 第66頁/12行目の

「δ(ppm)」を

「δ(ppm)」

と補正する。

- / 4 -



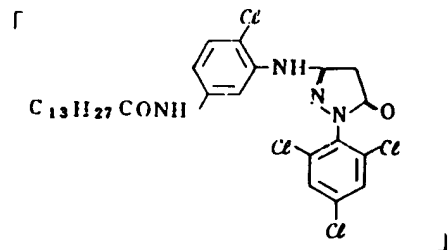
57. 第68頁5行目の

「図-ノ」を

「第ノ図」

と補正する。

58. 第69頁比較カプラーCの構造式を



と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第一図

